Beitrag

zur

Kenntniss der Phenazine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der

Königl. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt

von

Karl Eicker

aus Dortmund.

Berlin.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstrasse 45/46.

1890.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium zu Erlangen auf Veranlassung und unter persönlicher Leitung des Herrn Professor Dr. O. Fischer angefertigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, für die meinen Arbeiten bereitwilligst gewährte Unterstützung und Theilnahme meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

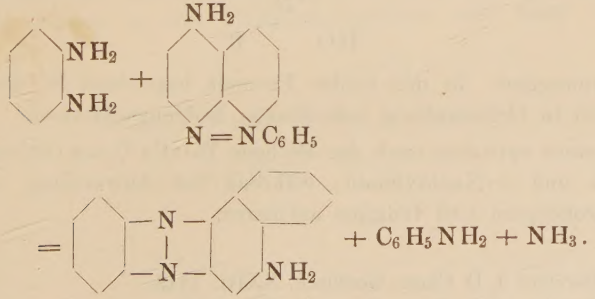
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0050

Einleitung.

In einer Abhandlung über die Oxydationsprodukte der Orthodiamine theilten Otto Fischer und Eduard Hepp[1]) auch ihre Versuche über die Einwirkung von Amidoazokörpern auf *o*-Phenylendiamin mit. Von der Absicht ausgehend, zu Diamidophenazinen zu gelangen, ermittelten dieselben die interessante Thatsache, dass unter Abspaltung von Anilin und Ammoniak Monoamidoderivate der Azine entstehen. Sie liessen zunächst *o*-Phenylendiamin und Benzolazo-α-Naphtylamin in gleichen Molekülen mit der zehnfachen Menge Alkohol im Schiessrohre bei 160° aufeinander einwirken, wobei sich als Hauptprodukt ein aus Alkohol in kleinen gelben Nadeln oder Blättchen krystallisirender Körper bildete, welcher sich bei näherer Untersuchung als das α-Amidoderivat des α, β-Naphtophenazins ergab. Es gelang den beiden Forschern, die Amidogruppe durch Einwirkung von Salzsäure in die Hydroxylgruppe überzuführen. Das so erhaltene Oxynaphtophenazin wurde der Destillation über Zinkstaub unterworfen, wodurch ein Körper entstand, welcher sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol als identisch mit dem bekannten α, β-Naphtophenazin vom Schmp. 142° erwies. Hierdurch gelang es vollkommen zu beweisen, dass der aus dem Diamin und Benzolazo-α-naphtylamin erhaltene Körper das Monoamidoderivat des Naphtophenazins war.

Die Bildung desselben geht somit im Sinne folgender Gleichung vor sich:

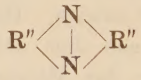


[1]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XXIII, 844.

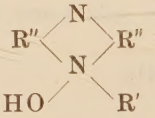
Die so gewonnene Base war unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Benzol, Aether und kaltem Alkohol. Die Lösungen zeigten schöne, gelbgrüne Fluorescenz. In concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure löste sich die Base mit grüner Farbe, ebenso bildete dieselbe leicht krystallisirende Salze, Doppelsalze und ein Acetylprodukt. Sie erwies sich durch diese Eigenschaften als echte Eurhodinbase und als vollständiges Analogon zu dem von O. N. Witt aus *o*-Amidoazotoluol und salzsaurem α-Naphtylamin erhaltenen α-Amido-α-naphtotolazin.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Hrn. Prof. Dr. Otto Fischer, habe ich diese Synthese zur Darstellung einiger neuer Eurhodinbasen benutzt. Bevor ich zur Charakterisirung der erhaltenen Körper übergehe, erscheint es nothwendig, eine kurze Zusammenstellung der bis jetzt bekannt gewordenen Arbeiten über Eurhodine in möglichst chronologischer Reihenfolge einzuschalten.

Der Name »Eurhodine« wurde im Jahre 1885 von O. N. Witt[1]) eingeführt, welcher sich wiederholt mit dem Studium dieser Körperklasse beschäftigte. Er bezeichnete damit zunächst die Monoamidoderivate der Azine, dehnte aber diese Bezeichnung drei Jahre später[2]), nachdem die Safranine als Diamidoderivate verschiedener Azoniumbasen erkannt worden waren, auch auf die Polyamidoderivate der Azine aus, sodass sich das Toluylenroth und seine Verwandten dieser Körperklasse einreihen lassen. Zu den Safraninen rechnet Witt weiterhin sämmtliche Amidoderivate der Azoniumbasen. Auf diese Weise entstehen zwei natürliche Familien, die der Azinbasen oder Eurhodine mit der chromophoren Gruppe



und die der Azoniumbasen oder Safranine mit der Gruppe



als Chromophor. In den beiden Formeln bezeichnet R″ die Bindung von zwei in Orthostellung befindlichen Kohlenstoffatomen.

Erstere entstehen nach der Methode Witt's[3]) aus Orthoamidoazokörpern und α-Naphtylamin, während bei Anwendung von Paraamidoazokörpern sich Induline aufbauen.

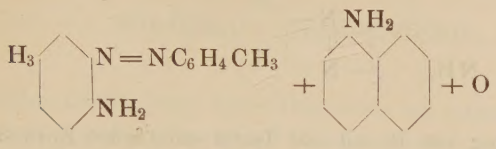
---

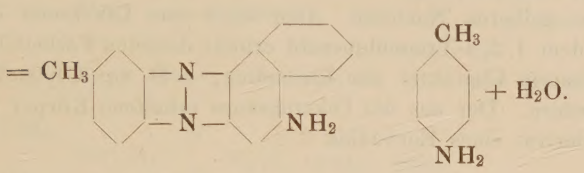
[1]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XXIII, 1119.

[2]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XXI, 2418.

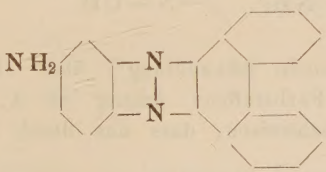
[3]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XVIII, 1119 und XIX, 441.

Aus *o*-Amidoazotoluol und salzsaurem Naphtylamin stellte er zuerst das bereits erwähnte α-Amido-α-naphtotolazin dar





Es gelang ihm bei dieser Base, die Amidogruppe durch Einwirkung von Amylnitrit in alkoholischer Lösung zu eliminiren und den so erhaltenen Körper als das zugehörige Tolunaphtazin zu erkennen, wodurch die Eurhodinbase als Amidoderivat des letzteren unzweifelhaft erwiesen wurde. Durch Spaltung mittelst Salzsäure entstand das entsprechende α-Oxynaphtotolazin. Die Oxyderivate der Azine bezeichnet Witt wegen ihres Phenolcharakters mit dem Namen »Eurhodole«, sodass der erhaltene Körper als α-Tolunaphteurhodol anzusprechen wäre. Bei einem späteren Versuche[1]), die Amidogruppe durch Anwendung von Aethylnitrit statt Amylnitrit zu eliminiren, trat der Alkylrest in das Molekül des neuen Körpers. Derselbe erwies sich als der schwer zu verseifende Aethyläther des Tolunaphteurhodols. Des ferneren entstehen Eurhodine nach der Angabe Witt's, wenn Amidochinolin, welches in seinem Bau dem α-Naphtylamin sehr ähnlich ist, der Einwirkung von Orthoamidoazokörpern unterworfen wird. Analoge Substanzen erhielt Witt durch Einwirkung von Amidoderivaten von Orthodiaminen auf Orthochinone und Orthodiketone. Zur Anwendung liess er 1, 2, 4-Triamidobenzol gelangen, woraus er mit Phenanthrenchinon eine Base von der Formel

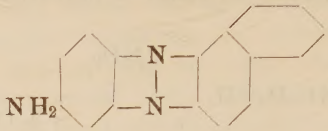


erhielt.

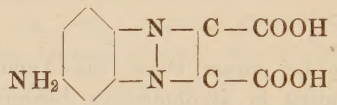
---

[1]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XIX, 445.

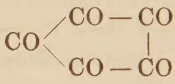
β-Naphtochinon lieferte ihm einen ähnlichen Körper entsprechend der Formel



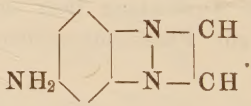
Bei Einwirkung von Benzil und Isatin entstanden Eurhodine von etwas gelberen Nuancen. Aber auch aus Diketonen der Fettreihe und dem 1, 2, 4-Triamidobenzol erhielt derselbe Farbstoffe von unverkennbarem Charakter der Eurhodine, z. B. aus Glyoxal und Dioxyweinsäure. Der aus der Diketonsäure erhaltene Körper ist das Carboxylderivat eines Eurhodins



und geht deshalb aus seiner gelben, alkalischen Lösung nicht in Aether über. Aehnliche Reaktionen geben Polyketone; so erhielt Witt aus der Leukonsäure



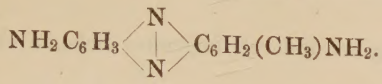
einen violetten Farbstoff. Die Einwirkung von Glyoxal auf 1, 2, 4-Triamidobenzol studirte O. Hinsberg[1]) genauer, indem er die Mononatriumsulfitverbindung des Glyoxals mit Erfolg in Anwendung zog. Der aus Aether in kleinen, gelben Nadeln krystallisirende Körper löste sich in Aether und Chloroform mit gelbgrüner Fluorescenz und zeigte deutlichen Eurhodincharakter, durch welche Beobachtungen die Angaben Witt's[2]) bestätigt wurden. Hinsberg bezeichnet den Körper als p-Amidochinoxalin und ertheilt ihm die Formel



In einer interessanten Abhandlung[3]) über »Das Phenazin als Muttersubstanz von Farbstoffen« gelang es A. Bernthsen und H. Schweitzer nachzuweisen, dass das durch Zusammenoxydiren

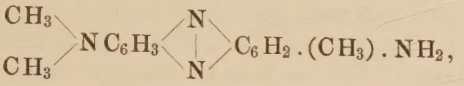
[1]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XIX, 1254.
[2]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XIX, 446.
[3]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XIX, 2604.

von *p*-Phenylendiamin mit *m*-Toluylendiamin erhaltene einfachste Toluylenroth ein Diamidoderivat des Methylphenazins ist.



Dieselben fanden, dass durch Behandeln mit salpetriger Säure zwei Amidogruppen gegen Wasserstoff ersetzt wurden und stellten nach sorgfältiger Untersuchung ausser Zweifel, dass der so gewonnene Körper identisch mit dem Merz'schen Methylphenazin ist.

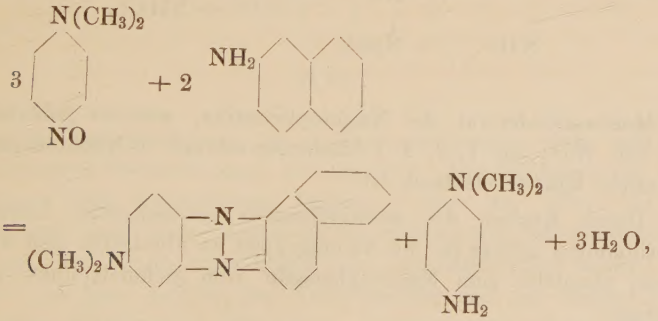
Demnächst gelang es ihnen zu konstatiren, dass das Toluylenroth Witt's



eine freie Amidogruppe enthält, welche durch salpetrige Säure eliminirt werden konnte.

Das so erhaltene Dimethylamido-methylphenazin bildete granatrothe, sublimationsfähige Krystalle und zeigte in alkoholischer oder ätherischer Lösung prachtvolle, goldgelbe Fluorescenz, wodurch es sich als eine Eurhodinbase in engerem Sinne erwies.

In einer späteren Arbeit »Ueber Eurhodine und Saframine«[1]) veröffentlichte wiederum Witt eine neue Synthese von Eurhodinfarbstoffen. Dieselbe besteht in der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin und seiner Homologen auf primäre Amine mit besetzter Parastellung. Nach diesem Verfahren stellte der Autor aus drei Molekülen Nitrosodimethylanilin-Chlorhydrat und zwei Molekülen β-Naphtylamin das Dimethylnaphteurhodin dar,

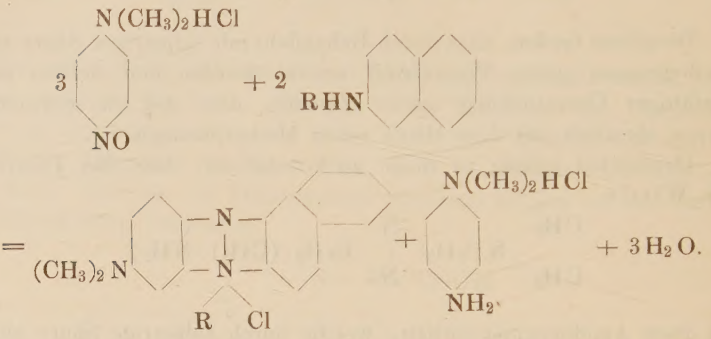


indem die beiden Substanzen in essigsaurer Lösung erhitzt wurden. Diese Reaktion ist noch dadurch besonders interessant, dass bei dem

[1]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XXI, 719.

Ersatz der primären Amine durch die sich von letzteren ableitenden sekundären Basen die zugehörigen Azoniumbasen oder Safranine entstehen.

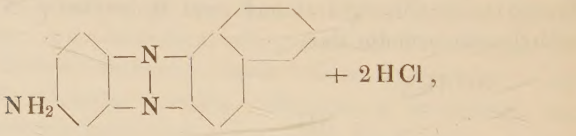
Der Vorgang wird durch folgendes Schema erläutert:



In diesem experimentellen Beweis der Zusammengehörigkeit der Eurhodine und Safranine findet Witt eine neue Stütze für die von ihm aufgestellte Konstitutionsformel der Safranine.

Dieser Synthese von Eurhodinen schloss sich bald eine neue von R. Nietzki und R. Otto[1]) an.

Durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf β-Naphtylamin in erwärmter alkoholischer Lösung erhielten dieselben nach der Gleichung



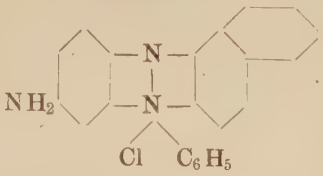
ein Monoamidoderivat des Naphtophenazins, welches jedenfalls mit den von Witt aus 1, 2, 4-Triamidobenzol und β-Naphtochinon dargestellten Körper identisch ist.

Durch Kochen der schwefelsauren alkoholischen Lösung mit Natriumnitrit gelang es, die Amidogruppe zu eliminiren und auf diese Weise ebenfalls zum Naphtophenazin vom Schmelzpunkt 142° zu gelangen.

Durch Ersatz des β-Naphtylamins durch sekundäre Basen des β-Naphtylamins entstanden die zugehörigen Azoniumbasen; so erhielten

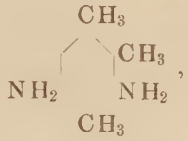
[1]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XXI, 1599.

dieselben aus Phenyl-β-Naphtylamin und Chinondichlorimid einen Safraninkörper mit einer freien Amidogruppe

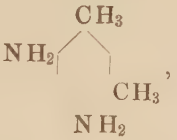


Bei den Versuchen über die Ausdehnbarkeit seiner Eurhodinsynthese aus Nitrosodimethylanilin und primären Aminen auf Metadiamine kam Witt [1]) zu dem Ergebniss, dass das Gelingen der Reaktion im engsten Zusammenhange mit der Fähigkeit der Amine zur Indaminbildung steht. Wie die letztere an das Vorhandensein freier Punkte in der Parastellung gebunden ist, so zeigte sich dasselbe bei der Eurhodinbildung.

Bei dem Pseudocumylendiamin



ist für eine Amidogruppe nur eine Ortho-, für die andere nur eine Parastellung frei. Diese Base gab sowohl die Indamin- als auch die Eurhodinreaktion. Bei dem Xylendiamin

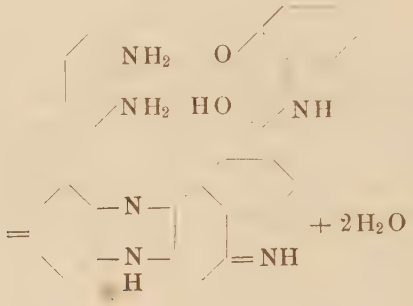


sind nur die Orthostellungen für beide Amidogruppen frei, während die zugehörigen Parastellungen besetzt sind. Die Fähigkeit der Indaminbildung geht somit diesem Diamin a priori ab. Witt hat nun nachgewiesen, dass weder durch die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin, noch von Chlorchinondiimid eine Eurhodinbildung eintrat.

Wie bei dem Aufbau des Toluylenroths und der Safranine die intermediäre Bildung von Indaminen genügend bekannt ist, so steht dieselbe in gleicher Weise zu der Eurhodinreaktion in engster Beziehung.

[1]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XXI, 2418.

In neuester Zeit reiht sich schliesslich den genannten Synthesen noch eine neue von F. Kehrmann[1]) an. Durch Einwirkung von Oxynaphtochinonimid auf *o*-Phenylendiamin in siedender alkoholischer Lösung erhielt derselbe in fast quantitativer Ausbeute eine Eurhodinbase, welche sich als identisch mit dem von Fischer und Hepp dargestellten α-Amido-α-naphtophenazin erwies. Nach der von ihm aufgestellten Bildungsgleichung



glaubt Kehrmann die Chinondiimidformel als die richtige annehmen zu dürfen, demzufolge die Base gar keine Amido- sondern zwei Imidgruppen enthalten würde, jedoch ermangelt diese Annahme eines weiteren Beweises. Ueberdies steht dieselbe, wie Kehrmann selbst einräumt, mit manchen unumstösslichen Thatsachen im Widerspruch. So lässt sich durch Diazotirung die Amidogruppe eliminiren und durch Einwirkung von Salzsäure entsteht das Oxynaphtophenazin, welches ausgezeichneten Phenolcharakter besitzt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Monoacetylprodukt. Auf Grund dieser normalen Aminreaktionen ist man durchaus berechtigt, das Vorhandensein einer Amidogruppe als gesichert annehmen zu können. Ferner spricht für das Vorhandensein der Amidogruppe die Bildung von Eurhodinbasen aus Orthodiaminen und Benzolazoäthylnaphtylamin bezw. Benzolazodimethylnaphtylamin (siehe experimenteller Theil).

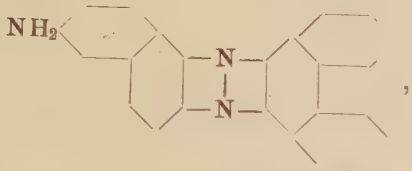
Fischer und Hepp halten, falls bei dem Kehrmann'schen Versuch nicht eine Umlagerung stattfindet, beide Formeln für tautomer[2]). Jedenfalls dürfte zunächst der von Kehrmann für die Richtigkeit der Imidformel angekündigte Beweis abzuwarten sein.

Beim Ersatz des Oxynaphtochinonimid durch Oxynaphtochinon erhielt Kehrmann nach analoger Reaktion das zugehörige Eurhodol, welches sich gleichfalls identisch mit dem von Fischer und Hepp zuerst dargestellten α-Naphteurhodol erwies. Ebenso erhielt derselbe

[1]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XXIII, 2451.
[2]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XXIII, 2788.

durch Anwendung von *m*-, *p*-Toluylendiamin statt Phenylendiamin das Witt'sche *α*-Amidonaphtotolazin resp. das zugehörige Eurhodol.

Nach dem Vorgange Witt's stellte E. Loewe[1]) aus Diamido-*β*-naphtylaminchlorhydrat und Phenanthrenchinon das *β*-Amidonaphtophenanthrazin dar,



welches blattgoldfarbige Kryställchen bildet und sublimirbar ist.

Betreffs der Anwendbarkeit ihrer Eurhodinreaktion aus *o*-Diaminen und Amidoazokörpern theilten Fischer und Hepp[2]) mit, dass an der Reaktion nur die Amidoazo-*α*-naphtalinderivate theilnehmen, während die Amidoazobenzole hauptsächlich wie Oxydationsmittel wirken. So erhielten dieselben aus *o*-Phenylendiamin und salzsaurem Amidoazobenzol wesentlich Diamidophenazin. Denselben Körper erhielten die beiden Forscher[3]) bereits früher als Oxydationsprodukt des *o*-Phenylendiamins mittelst Eisenchlorid. Durch verschiedene Versuche haben sie später[4]) ermittelt, dass bei diesem Diamidophenazin die Amidogruppen sich in Orthostellung zu einander befinden.

[1]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XXIII, 2545.
[2]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XXIII, 2788.
[3]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XXII, 355.
[4]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XXIII, 842.

Experimenteller Theil.

α-Aethylamido-α-naphtophenazin.

Gleiche molekulare Mengen o-Phenylendiamin und salzsaures Benzolazoäthyl-α-naphtylamin wurden mit der doppelten Menge absoluten Alkohols unter Druck fünf bis sechs Stunden auf 150° erhitzt. In der Folge wurde die Alkoholmenge aus Zweckmässigkeitsgründen verringert und die Temperatur 10° niedriger genommen, weil sich herausstellte, dass bei vollständigem Gelingen der Reaktion die Verharzung eine geringere war. In dem rothen Reaktionsprodukte hatte sich eine krystallinische Masse abgeschieden, welche zur Entfernung der harzigen Nebenprodukte sowie des Salmiaks und Anilins mit Alkohol und Wasser nachgewaschen wurde. Unter dem Mikroskope betrachtet bestand der Rückstand aus feinen Nadeln von gelber Farbe, denen noch rothe Harzmasse anhaftete. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol war der Körper, welcher sich als die freie Eurhodinbase erwies, analysenrein. Derselbe bildete feine, goldgelbe, glänzende Nadeln. Bei einer anderen Krystallisation aus Alkohol wurde er in gelben, glänzenden Blättchen erhalten. Das Filtrat des ursprünglichen Reaktionsproduktes enthielt die Hauptmenge der Base neben nicht wenigen harzigen Nebenprodukten, wodurch die Reinigung etwas schwierig wurde. Man verfährt dabei am besten in der Weise, dass man die rothe alkoholische Lösung mit Salzsäure ansäuert, mit der mehrfachen Menge Wasser verdünnt und durch Filtration von abgeschiedenem Harze trennt. Aus der tiefrothen Lösung wird die Base mit Natriumacetat als braune, amorphe Masse gefällt, welche nach dem Auswaschen mit Wasser mittelst einer

ziemlich grossen Menge schwach salzsäurehaltigen Wassers ausgekocht wird. Nach dem Erkalten wird die salzsaure Lösung von abermals ausgeschiedenem Harze abfiltrirt. Durch nochmaliges Fällen mit Ammoniak scheidet sich die Base bereits in rothgelben Flocken aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol resultirte ein gelbes Krystallpulver von oben angegebener Beschaffenheit. Der erhaltene Körper zeigte in jeder Weise die charakteristischen Eigenschaften der Eurhodine. Er ist nicht in Wasser und Alkalien, schwer in Chloroform und Ligroïn, ziemlich schwer in Aether, Benzolkohlenwasserstoffen und kaltem Alkohol löslich. Aus der Lösung in Benzol und Toluol fällt Ligroïn die Base als gelbes, krystallinisches Pulver. Die Lösungen sind bei durchgehendem Lichte gelbroth, bei auffallendem zeigen sie schöne, charakteristische gelbgrüne Fluorescenz, was besonders bei der ätherischen Lösung hervortritt. Die Verbindung sublimirt in gelben, wolligen Nädelchen, wobei allerdings ziemlich starke Verkohlung eintritt. Concentrirte Mineralsäuren lösen die Base mit grüner Farbe. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 169° C.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz führte zu der angegebenen Formel:

I. 0.105 g Substanz lieferten 0.304 g $CO_2 = 0.08291$ g C und 0.053 g $H_2O = 0.005888$ g H.

II. 0.147 g Substanz lieferten bei $t = 17°$ C, $B = 742$ mm 20 ccm $N = 0.0226502$ g N.

	Ber. für $C_{18}H_{15}N_3$		Gefunden I.	II.	
C_{18}	216	79.12	78.96	—	pCt.
H_{15}	15	5.49	5.60	—	»
N_3	42	15.39	—	15.41	»
	273	100.00			

Die Salze krystallisiren leicht und zeigen sämmtlich metallischen Glanz. Die Lösungen derselben dissociiren in der Wärme und besitzen eine schön fuchsinrothe Farbe. In Eisessig löst sich die Base mit derselben Farbe.

Das Chlorhydrat $(C_{18}H_{15}N_3)HCl$ entsteht leicht, wenn man zu der heissgesättigten alkoholischen Lösung der Base alkoholische Salzsäure setzt und dann etwas abdunsten lässt.

Nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit zu einem Brei kleiner, granatrother Nadeln erstarrt, welche nach Absaugen und Trocknen Kupferglanz besitzen.

Das Salz ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich. Ein Zusatz von Alkohol und Säure befördert die Löslichkeit in heissem Wasser. Aus der heissgesättigten wässerigen Lösung krystallisirt es wieder in Nadeln.

Das Sulfat $(C_{18}H_{15}N_3)_2H_2SO_4$ krystallisirt in derselben Form wie das Chlorhydrat und verhält sich letzterem sehr ähnlich.

Das Nitrat $(C_{18}H_{15}N_3)HNO_3$, welches sich durch seine Schwerlöslichkeit auszeichnet, bildet sich, wenn man zu der wässrigen Lösung eines Salzes verdünnte Salpetersäure setzt. Es fällt hierbei in rothbraunen Flocken aus. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist nur schwach gefärbt. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt bildet es braunrothe, metallisch glänzende, feine Nadeln.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung:

I. 0.206 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.4858 g CO_2 = 0.132491 g C und 0.096 g H_2O = 0.010666 g H.

II. 0.2725 g der bei 100° getrockneten Substanz ergaben bei t = 16° C und B = 744 mm 39 ccm N = 0.04449705 g N.

	Ber. für $C_{18}H_{16}N_4O_3$		Gefunden I.	II.	
C_{18}	216	64.28	64.31	—	pCt.
H_{16}	16	4.76	5.17	—	»
N_4	56	16.67	—	16.33	»
O_3	48	14.29	—	—	»
	336	100.00			

Das Platindoppelsalz $(C_{18}H_{15}N_3HCl)_2PtCl_4$ wurde erhalten, indem zu der siedenden Lösung der Base in verdünnter Salzsäure heisse Platinchloridlösung im Ueberschuss gesetzt wurde. Der scharlachrothe Niederschlag, welcher unter dem Mikroskope als aus feinen Nadeln bestehend erschien, wurde mit Alkohol und Aether nachgewaschen. Er ist unlöslich im Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol.

Eine Metallbestimmung gab folgende Werthe:

0.2325 g der bei 110° getrockneten Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0465 Pt.

Berechnet	Gefunden
20.34	20.00 pCt.

Das Golddoppelsalz $(C_{18}H_{15}N_3HCl)AuCl_3$ wurde in derselben Weise wie das Platinsalz dargestellt und bildete ein rothes, mikrokrystallinisches Pulver. Es ist nicht löslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol.

Die Goldbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.197 g der bei 110° getrockneten Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0635 Au.

Berechnet	Gefunden
32.02	32.23 pCt.

α-Acetyläthylamido-α-naphtophenazin

$C_{18}H_{14}N_3 . COCH_3$.

Die Base wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Schon beim Kochen schieden sich gelbe Krystalle aus. Zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids wurde noch eine Zeit lang unter allmählichem Zusatz von Wasser gekocht und darauf das Acetylprodukt mit Wasser ausgefällt. Die Krystalle waren nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit in eine zähe, rothe Harzmasse eingebettet, wovon sie jedoch durch Abwaschen mit Methylalkohol leicht zu befreien waren. Der Rückstand wurde aus Eisessig umkrystallisirt und bildete kleine, strohgelbe Rhomboëder, welche in allen indifferenten Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich waren:

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.203 g der bei 120° getrockneten Substanz lieferten 0.568 g CO_2 = 0.154909 g C. und 0.1045 g H_2O = 0.011611 g H.

II. 0.119 g der bei 120° getrockneten Substanz lieferten bei t = 19° C und B = 742 mm 14 ccm N = 0.0157045 g N.

	Ber. für $C_{20}H_{17}N_3O$		Gefunden I.	II.	
C_{20}	240	76.19	76.31	—	pCt.
H_{17}	17	5.39	5.72	—	»
N_3	42	13.34	—	13.2	»
O	16	5.08	—	—	»
	315	100.00			

Oxynaphtophenazin. 2 g der Eurhodinbase wurden mit 20 g Salzsäure im Rohre 5 Stunden auf 175° erhitzt, wodurch eine glatte Spaltung in Oxynaphtophenazin, Ammoniak und Alkohol stattfand

$$C_{16}H_9N_2 . NHC_2H_5 + 2H_2O = C_{16}H_9N_2 . OH + NH_3 + C_2H_5OH$$

Das Hydrochlorat des Eurhodols hatte sich im Rohre in Form schöner, rother Prismen abgeschieden, deren Oberflächen grünen Schimmer besassen. In der abfiltrirten Flüssigkeit war Alkohol durch die Jodoformreaktion, sowie auch Ammoniak leicht nachzuweisen. Der erhaltene Körper erwies sich als identisch mit der von Fischer und Hepp in gleicher Weise aus α-Amido-α-naphtophenazin dargestellten Verbindung. Derselbe ist gleichzeitig schwache Base und Phenol, löst sich daher leicht in heisser verdünnter Natronlauge. Aus der rothgelben, durch Glaswolle filtrirten Lösung, schied sich das Eurhodol auf Zusatz von Essigsäure in Form gelbrother Flocken wieder aus.

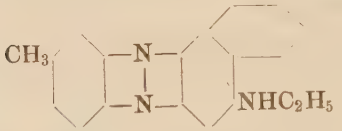
Der Körper ist in allen indifferenten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Die Lösungen entbehren der für die Eurhodinbasen charakteristischen Fluorescenz. Aus absolutem Alkohol krystallisirt derselbe in sehr feinen, rothgelben Nadeln.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.156 g der bei 110° getrockneten Substanz lieferte bei t = 19° C. und B = 744 mm 16 ccm N = 0.01799744 g N.

Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O$	Gefunden
11.38	11.54 pCt.

α-Aethylamido-α-naphtotolazin.



Die Darstellung dieser Base geschah in der oben beschriebenen Weise aus gleichen Molekülen *m*, *p*-Toluylendiamins und salzsauren Benzolazoäthyl-α-naphtylamins. Die im Rohre abgeschiedene Base wurde von der rothen Lösung getrennt und zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Sie ist dem α-Aethylamido-α-naphtophenazin sehr ähnlich, indem sie sowohl in gelben, glänzenden, sternförmig gruppirten Nädelchen, als auch in goldgelben, glänzenden Blättchen krystallisirte und ist ein vollständiges Analogon zu demselben. In der Reaktionsflüssigkeit befand sich neben der Base noch eine ziemlich reichliche Menge Harz, von der dieselbe zunächst durch Ansäuern mit Salzsäure, Verdünnen mit einer grösseren Menge Wasser und Filtration theilweise getrennt werden konnte. Die mit Natriumacetat aus der tiefrothen Flüssigkeit als braunrothe, amorphe Masse ausgefällte Base wurde in einer reichlichen Menge siedenden, salzsäurehaltigen Wassers aufgelöst und die Lösung nach dem Erkalten von abermals ausgeschiedenem Harz abfiltrirt. Aus dem Filtrat fiel die Base auf Zusatz von Ammoniak in Form braungelber Flocken aus. Aus Alkohol zwei- bis dreimal umkrystallisirt zeigte sie sich von oben angegebener Beschaffenheit.

Sie ist in den angeführten Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als das α-Aethylamido-α-naphtophenazin, die Lösungen besitzen aber sonst dieselben Eigenschaften wie die des letzteren. Auch sublimirt die Base unter ziemlich starker Verkohlung in wolligen, gelben Nädelchen. Der Schmelzpunkt ihrer Krystalle liegt bei 182° C.

Von den in dieser Abhandlung beschriebenen Eurhodinen ist das α-Aethylamido-α-naphtotolazin am leichtesten rein darzustellen. Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

I. 0.1385 g Substanz gaben 0.401 g $CO_2 = 0.109363$ g C und 0.078 g $H_2O = 0.008666$ g H.

II. 0.191 g Substanz ergaben bei t = 18° C. und B = 744 mm 24.5 ccm N = 0.02769112 g N.

	Ber. für $C_{19}H_{17}N_3$		Gefunden I.	II.	
C_{19}	228	79.44	78.96	—	pCt.
H_{17}	17	5.92	6.25	—	»
N_3	42	14.64	—	14.5	»
	287	100.00			

Die Salze sind leicht im krystallisirten Zustande zu erhalten und zeigen Metallglanz. Die Lösungen derselben, sowie die Lösung der Base in Eisessig besitzen tief rosolsäurerothe Farbe. Das Chlorhydrat $(C_{19}H_{17}N_3)HCl$ wird durch Versetzen einer heissgesättigten, alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure und Einmengen der Lösung gewonnen. Es krystallisirt in Form granatrother kupferglänzender Nädelchen, ist leicht in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in siedendem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser löslich, woraus es in derselben Form wieder auskrystallisirt.

Das Sulfat $(C_{19}H_{17}N_3)_2 . H_2SO_4$ verhält sich dem Chorhydrat ganz analog und krystallisirt ebenfalls in feinen Nadeln.

Das Nitrat $(C_{19}H_{17}N_3) . HNO_3$ fällt wegen seiner Schwerlöslichkeit sofort aus, wenn man zu der Lösung eines Salzes verdünnte Salpetersäure setzt und zwar in Form braunrother Flocken. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es feine Nadeln, von prachtvoll bronceschimmerndem Glanze. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.2025 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten bei t = 17° C. und B = 742 mm 28.3 ccm N = 0 03205003 g N.

Berechnet	Gefunden
16.00	15.82 pCt.

Das Platindoppelsalz $(C_{19}H_{17}N_3HCl)_2PtCl_4$ scheidet sich auf Zusatz von überschüssigem Platinchlorid zu der siedenden Lösung der Base in verdünnter Salzsäure in Form scharlachrother, kleiner Nadeln aus, welche mit Alkohol und Aether gewaschen wurden. Es ist so gut wie nicht in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol. Eine Platinbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.2198 g der bei 110° getrockneten Substanz hinterliessen beim Glühen 0.043 g Pt.

Berechnet	Gefunden
19.76	19.58 pCt.

Das Golddoppelsalz $(C_{19}H_{17}N_3HCl)AuCl_3$, in derselben Weise wie das Platinsalz erhalten, bildet ein scharlachrothes, mikrokrystallinisches, in Wasser und Aether nicht, in Alkohol schwer lösliches Pulver.

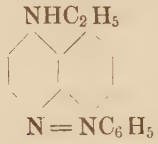
Bei der Goldbestimmung ergab sich folgendes Resultat:

0.2015 g der bei 110° getrockneten Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0645 g Au.

Berechnet	Gefunden
31.3	31.51 pCt.

Das α-Acethylätylamido-α-naphtotolazin $(C_{19}H_{16}N_3)COCH_3$ entsteht leicht beim Kochen der Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Von dem rothen, harzigen Nebenprodukte durch Waschen mit Methylalkohol befreit und aus Eisessig umkrystallisirt, bildet es wohlausgebildete Rhomboëder von strohgelber Farbe, welche in allen indifferenten Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind.

Benzolazoäthyl-α-naphtylamin



Dieser zur Syntbese der beiden Eurhodinbasen benutzte Amidoazokörper wurde zu Anfang dieses Jahres von Fischer und Hepp [1]) kurz beschrieben. Zur Darstellung desselben wurden 30 g Anilin in 160 g 20 pCt.-Salzsäure gelöst und mit einer concentrirten Lösung von 22 g Natriumnitrit diazotirt. Die erhaltene Diazobenzolchloridlösung wurde unter Umrühren in eine lauwarme Lösung von 55 g Aethyl-α-Naphtylamin in 400 g 90 pCt.-Alkohol gegossen. Nach ziemlich lebhafter Reaction erstarrte die entstandene rothviolette Lösung bald zu einem Brei violettrother Nadeln. Das so erhaltene Benzolazoäthyl-α-naphtylaminchlorhydrat wurde abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt es bei 181° C. Es ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und dissociirt in dieser Lösung schon auf Zusatz von Wasser, wodurch eine gelbe Trübung entsteht. Concentrirte Schwefelsäure nimmt dasselbe mit violettrother Farbe auf. Die freie Base ist ebenfalls sehr leicht

[1]) Ann. Chem. 256, 256.

krystallisirt zu erhalten. Zu diesem Zwecke erwärmt man das Salz mit Alkohol unter gleichzeitigem Zusatze einer hinreichenden Menge Ammoniak, wobei die Farbe in gelbroth umschlägt und die freie Base in Lösung geht.

Die Lösung wird darauf vorsichtig mit kleinen Mengen Wasser verdünnt, worauf sich die Base nach längerem Stehen in Form schöner, rother Krystalle abscheidet, welche bläulichen Oberflächenschimmer besitzen, schwer in Ligroïn, leicht in Alkohol, sowie in Benzol und sehr leicht in Aether löslich sind. Lässt man eine Lösung der Base in einer Mischung gleicher Volume Aether und Ligroïn verdunsten, so erhält man dieselbe in schönen, grossen, prismatischen Krystallen mit prächtigem, blaugrünen Oberflächenschimmer. Der Schmelzpunkt liegt bei 88°.

Die Analyse bestätigte die Formel:

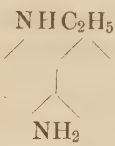
I. 0.161 g der exsiccatortrockenen Substanz ergaben 0.4628 g CO_2 = 0.126218 g C und 0.0925 g H_2O = 0.010277 g H.

II. 0.189 g der exsiccatortrockenen Substanz ergaben bei t = 19° C. und B = 742 mm 26 ccm N = 0.0291655 g N.

	Ber. für $C_{18}H_{17}N_3$		Gefunden I.	
C_{18}	216	78.55	78.39	— pCt.
H_{17}	17	6.18	6.38	— »
N_3	42	15.27	—	15.43 »
	275	100.00		

Essigsäureanhydrid wirkt selbst in Verdünnung mit Eisessig sehr leicht auf die Base unter Bildung eines Acetylproduktes ein. Letzteres fällt auf Zusatz von Wasser als rothe, syrupartige Masse aus. Alle Versuche, dasselbe aus verschiedenen Lösungsmitteln in krystallisirtem Zustande zu erhalten, waren ohne Erfolg.

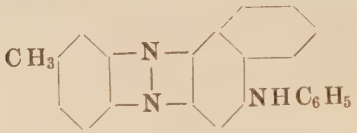
Die Reduktion des Benzolazoäthyl-α-naphtylamins mit Zinn und Salzsäure verlief ziemlich glatt. Zur Vollendung der Reaction wurde auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der abfiltrirten farblosen Lösung, welche nunmehr die Salze des Aethyl-α-naphtylendiamins



und des Anilins enthielt, wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefüllt und das Filtrat in einem langhalsigen Kolben eingedampft, wobei sich das salzsaure Aethyl-α-naphtylendiamin in Folge seiner Schwerlöslichkeit gegenüber dem salzsauren Anilin zuerst abschied.

Aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt bildete es kleine rosagefärbte Krystalle. Aus dem Salze die freie Base zu isoliren, gelang mir ebenso wenig wie Ed. Kock[1]), welcher das salzsaure Diamin durch Reduktion des *p*-Nitroso-*α*-äthylnaphtylamins erhielt. Der Versuch scheiterte in gleicher Weise an der äusserst grossen Zersetzbarkeit der Base. Das durch Alkalicarbonat in Freiheit gesetzte Aethyl-*α*-naphtylendiamin wurde in der Flüssigkeit nach kurzer Zeit schmutzig grün und schliesslich schwarz.

α-Phenylamido-*α*-naphtotolazin,



Aus gleichen Molekülen *m*, *p*-Toluylendiamin und Benzolazophenyl-*α*-naphtylaminchlorhydrat wurde die Base auf demselben Wege wie die beiden vorhergehenden erhalten. Die Schwierigkeit der Darstellung in ganz reinem Zustande trat hier in erhöhtem Maasse hervor, da dem Körper hartnäckig harzige Nebenprodukte anhafteten. Die Krystallisation ist daher schwierig, sie gelingt noch am besten aus siedendem Alkohol, wobei man schliesslich sehr feine, messinggelbe Nadeln erhält, welche bei 214° C. schmelzen und in den indifferenten Lösungsmitteln bedeutend schwerer als die oben beschriebenen Eurhodinbasen löslich sind. Die Sublimationsfähigkeit ist ebenfalls eine nur sehr geringe. Die Lösungen der freien Base sind gelbroth und zeigen starke, gelbgrüne Fluorescenz. Concentrirte Mineralsäuren nehmen sie mit grüner Farbe auf.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen entsprechen der angenommenen Formel:

I. 0.089 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0.268 g CO_2 = 0.07309 g C und 0.043 g H_2O = 0.004777 g H.

II. 0.1085 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben bei t = 16° C. und B = 746 mm 12 ccm N = 0.01372884 g N.

	Berechnet für $C_{23}H_{17}N_3$		Gefunden I.	II.	
C_{23}	276	82.39	82.12	—	pCt.
H_{17}	17	5.07	5.36	—	»
N_3	42	12.54	—	12.65	»
	335	100.00			

[1]) Ann. Chem. **243**, 312.

Die Salze zeichnen sich gleichfalls durch Schwerlöslichkeit aus. Die Lösungen derselben besitzen schön bordeauxrothe Farbe, ebenso die der Base in Eisessig.

Das Chlorhydrat $(C_{23}H_{17}N_3).HCl$ bildet kleine, braunrothe, metallisch glänzende Nadeln. Es ist sehr schwer in kaltem, leichter in heissem, salzsäurehaltigen Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich.

Das Nitrat $(C_{23}H_{17}N_3)HNO_3$ wurde dargestellt durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu der Lösung des Chlorhydrats in verdünntem Alkohol. Die abgeschiedenen braunen Flocken des Nitrates wurden durch Krystallisation aus siedendem Alkohol in feinen braunen Nadeln erhalten, welche Metallglanz besassen. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Das Platindoppelsalz $(C_{23}H_{17}N_3HCl)_2PtCl_4$ fiel in Form dunkelrother, mikroskopischer Nadeln aus, als zu der siedenden Lösung der Base in salzsäurehaltigem, verdünnten Alkohol heisse Platinchloridlösung im Ueberschuss gesetzt wurde. Es erwies sich in Wasser und Aether nicht, in Alkohol sehr schwer löslich.

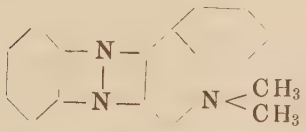
Die Platinbestimmung der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

0.15 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0243 g Pt.

Berechnet	Gefunden
16.47	16.2 pCt.

Das Golddoppelsalz $(C_{23}H_{17}N_3HCl)AuCl_3$ wurde in derselben Weise wie das Platinsalz, als braunrothes, mikrokrystallinisches Pulver erhalten. Die Analyse konnte nicht ausgeführt werden, da die vorhandene Substanz zu gering war.

α-Dimethylamido-α-naphtophenazin,



wurde aus äquimolekularen Mengen *o*-Phenylendiamin und salzsaurem Benzolazodimethyl-α-naphtylamin in der beim α-Aethylamido-α-naphtophenazin beschriebenen Weise dargestellt. In dem braunen Reaktionsprodukte hatte sich nur wenig von der Base krystallinisch abgeschieden, die Hauptmenge befand sich in der braunen Lösung.

Nachdem letztere in der oben erwähnten Weise von den reichlich vorhandenen harzigen Nebenprodukten grösstentheils befreit war, wurde die Base wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Dieselbe liess sich ziemlich schwer in ganz reinem, krystallisirten Zustande erhalten und bildete dann feine, bräunlich gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 221° lag. Sie löste sich mit gelbrother Farbe und gelbgrüner Fluorescenz schwer in Ligroïn und Aether, leichter in Toluol und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, auch liess sie sich in wolligen gelben Nädelchen sublimiren, und zwar etwas leichter als das α-Aethylamido α-naphtophenazin. Concentrirte Schwefel- und Salzsäure lösten sie mit grüner Farbe. Die erhaltene Verbindung ist isomer mit Witt's Dimethylnaphteurhodin, indem bei letzterem die Dimethylamidogruppe im Benzolkern steht, während sie sich hier im Naphtalinkern befindet. Die beiden Basen unterscheiden sich sofort durch die Farbe ihrer Salzlösungen; die von mir erhaltene löste sich in Eisessig und verdünnten Mineralsäuren mit kirschrother, die von Witt dagegen mit rothvioletter Farbe.

Die Analyse bestätigte die Formel:

I. 0.097 g der bei 110° getrockneten Substanz ergaben 0.2805 g CO_2 = 0.0765 g C und 0.0495 g H_2O = 0.0055 g H.

II. 0.156 g der bei 110° getrockneten Substanz ergaben bei t = 19° C. und B = 742 mm 21.5 ccm N = 0.02411762 g N.

	Berechnet für $C_{18}H_{15}N_3$		Gefunden I.	II.	
C_{18}	216	79.12	78.86	—	pCt.
H_{15}	15	5.49	5.67	—	»
N_3	42	15.39	—	15.46	»
	273	100.00			

Die Salze krystallisiren leicht und besitzen Metallglanz.

Das Chlorhydrat $(C_{18}H_{15}N_3)HCl$ wurde durch Ansäuern einer heissgesättigten alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure und Abdunstenlassen dieser Lösung dargestellt.

Die nach einiger Zeit zu einem Brei kleiner granatrother Nadeln erstarrte Flüssigkeit wurde abgesaugt. Nach dem Trocknen zeigten die Krystalle schönen Kupferglanz. Das Salz löste sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser und krystallisirte aus letzterem in derselben Form wieder aus.

Das Sulfat $(C_{18}H_{15}N_3)_2 . H_2SO_4$ bildete ebenfalls rothe, kupferglänzende Nädelchen und verhielt sich dem Chlorhydrat ähnlich.

Das Nitrat $(C_{18}H_{15}N_3) . HNO_3$ konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht erhalten werden, indem man zu einer wässerigen

Lösung des Chlorhydrates verdünnte Salpetersäure setzte. Die abgeschiedenen braunen Flocken wurden aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, wobei broncefarbige, glänzende Nädelchen erhalten wurden.

Das Platindoppelsalz $(C_{18}H_{15}N_3HCl)_2PtCl_4$ schied sich in bräunlich rothen Nädelchen ab, als zu einer siedenden Lösung der Base in verdünnter Salzsäure heisse Platinchloridlösung im Ueberschuss gesetzt wurde. Es war nicht in Wasser und Aether, schwer in Alkohol löslich. Mit Alkohol und Aether gewaschen und bei 110° getrocknet, gab es folgenden Platingehalt:

0.262 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.053 g Pt.

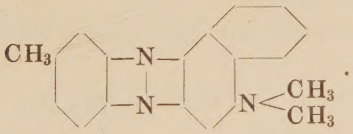
Berechnet	Gefunden
20.34	20.23 pCt.

Das Golddoppelsalz $(C_{18}H_{15}N_3HCl)AuCl_3$, in derselben Weise gewonnen und von denselben Eigenschaften wie das Platinsalz, führte bei der Analyse zu folgenden Zahlen:

0.0925 g der bei 110° getrockneten Substanz hinterliessen beim Glühen 0.03 g Au.

Berechnet	Gefunden
32.02	32.43 pCt.

α-Dimethylamido-α-naphtotolazin,



wurde analog der vorigen Base aus molekularen Mengen *m*, *p*-Toluylendiamin und Benzolazodimethyl-α-naphtylaminchlorhydrat gewonnen und bildete wie jene kleine, bräunlichgelbe Nadeln, welche bei 230° schmolzen. Obwohl die Ausbeute wie auch bei den oben beschriebenen Eurhodinen ziemlich gut war, so stellten sich auch hier der Reindarstellung grosse Schwierigkeiten entgegen und sie konnte nur unter grossen Verlusten, nachdem in der bereits mehrfach erwähnten Weise der grösste Theil der braunen, harzigen Nebenproducte entfernt war, nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden. In Bezug auf die Löslichkeit in den indifferenten Lösungsmitteln verhielt sie sich der vorigen Base ganz analog, war jedoch im Allgemeinen etwas schwerer löslich wie diese. Auch löste sie sich in concentrirten Mineralsäuren mit grüner Farbe und sublimirte unter theilweiser Verkohlung in feinen, wolligen Nädelchen.

Die Analyse ergab die für die Formel stimmenden Zahlen.

I. 0.0995 g der bei 110° getrockneten Substanz lieferten 0.289 g CO_2 = 0.078818 g C und 0.0535 g H_2O = 0.005944 g H.

II. 0.0913 g der bei 110° getrockneten Substanz lieferten bei t = 20° C. und B. = 744 mm 12.2 ccm N = 0.01365704 g N.

	Ber. für $C_{19}H_{17}N_3$		Gefunden I.	II.	
C_{19}	228	79.44	79.21	—	pCt.
H_{17}	17	5.92	5.97	—	»
N_3	42	14.64	—	14.95	»
	287	100.00			

Die Salze verhielten sich denen der vorigen Base sehr ähnlich und wurden in derselben Weise erhalten. Die Lösungen derselben, sowie die Lösung der Base in Eisessig besassen gleichfalls kirschrothe Farbe.

Das Chlorhydrat, $(C_{19}H_{17}N_3)HCl$, und das Sulfat, $(C_{19}H_{17}N_3)_2 . H_2SO_4$, bildeten in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche, kleine granatrothe, kupferglänzende Nadeln.

Das Nitrat, $(C_{19}H_{17}N_3)HNO_3$, stellte, aus siedendem Alkohol krystallisirt, feine, in Wasser sehr schwer lösliche, schöne, bronceschimmernde Nadeln dar.

Das Platindoppelsalz, $(C_{19}H_{17}N_3HCl)_2 . PtCl_4$, bildete in Wasser und Aether nicht, in Alkohol schwer lösliche, mikroskopisch kleine, braunrothe Nadeln.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab folgenden Metallgehalt:

0.3817 g hinterliessen beim Glühen 0.076 g Pt.

Berechnet	Gefunden
19.76	19.93 pCt.

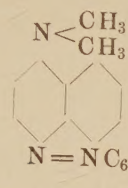
Das Golddoppelsalz, $(C_{19}H_{17}N_3HCl) . AuCl_3$, bildete ebenfalls braunrothe Nädelchen, besass auch sonst dieselben Eigenschaften wie das Platinsalz.

Eine Goldbestimmung des bei 110° getrockneten Doppelsalzes ergab folgende Werthe:

0.147 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0458 g Au.

Berechnet	Gefunden
31.3	31.16 pCt.

Benzolazodimethyl-α-naphtylamin,



Die Darstellung dieses in der Litteratur bisher noch nicht beschriebenen Azofarbstoffes geschah in analoger Weise wie die des Benzolazoäthyl-α-naphtylamins durch Combination von Diazobenzolchlorid mit Dimethyl-α-naphtylamin. Letzteres wurde nach dem von Friedländer und Welmans[1]) beschriebenen Verfahren erhalten. Der Siedepunkt wurde ebenfalls bei 272—274° (uncorr.) gefunden. Die aus 30 g Anilin, 160 g 20procentiger Salzsäure und der für ein Molekül Anilin berechneten Menge Natriumnitrit bereitete Diazobenzolchloridlösung wurde unter Umrühren in eine lauwarme Lösung von 55 g Dimethyl-α-naphtylamin in 250 g 90procentigem Alkohol gegossen. Die Menge des Alkohols war wegen der relativen Leichtlöslichkeit des Benzolazodimethyl-α-naphtylaminchlorhydrates etwas verringert. Nach erfolgter Reaktion schied sich auf Zusatz von etwas rauchender Salzsäure zu der entstandenen rothvioletten Flüssigkeit das Chlorhydrat in prachtvollen, glänzenden, tiefindigblauen, langen, dünnen Nadeln aus. Nach dem Absaugen wurde das Salz nochmals aus schwach salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt und zeigte dann den Schmelzpunkt 105°. Auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung trat infolge von Dissociation bereits eine gelbrothe Trübung ein. In concentrirter Schwefelsäure löste sich das Salz mit carminrother Farbe.

Behufs Gewinnung der freien Base wurde das Chlorhydrat mit Alkohol erwärmt und tropfenweise so lange concentrirter Ammoniak zugesetzt, bis alles gelöst und die Farbe in Gelbroth umgeschlagen war. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser schied sich die Base als rothe, syrupöse Masse ab, welche selbst nach längerem Stehen in einer Kältemischung nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Wiederholte Versuche, die Base aus Alkohol oder Aether zur Krystallisation zu bringen, waren erfolglos. Eine ätherische Lösung der Base wurde weiterhin mit Aetzkali 24 Stunden getrocknet und ein Theil derselben für sich, ein anderer Theil nach Zusatz von etwas Benzol, ein dritter nach Zusatz eines gleichen Volums Ligroïn verdunsten gelassen. In

[1]) Berichte d. D. chem. Ges. XXI, 3124.

jedem Falle blieb die Base als scharlachrothe, syrupartige Masse zurück, welche auch in der Kälte nicht krystallisirte.

Bei auffallendem Lichte zeigte sie schönen, bläulichen Reflex und löste sich schwer in Ligroïn, leicht in Benzol und Alkohol und sehr leicht in Aether.

Zur Analyse wurde das bei 85° getrocknete Chlorhydrat angewandt:

I. 0.1803 g Substanz lieferten 0.4575 g CO_2 = 0.124772 g C und und 0.0982 g H_2O = 0.010911 g H.

II. 0.1895 g Substanz lieferten bei t = 19° C. und B = 744 mm 22.5 ccm N = 0.0253089 g N.

III. 0.158 g Substanz lieferten (nach Carius) 0.0748 g AgCl = 0.018504 g Cl.

	Ber. für $C_{18}H_{18}N_3Cl$		Gefunden I.	II.	III.	
C_{18}	216	69.34	69.20	—	—	pCt.
H_{18}	18	5.78	6.05	—	—	»
N_3	42	13.48	—	13.35	—	»
Cl	35.5	11.40	—	—	11.71	»
	311.5	100.00				